

12 ISÓTOPOS NATURALES DE ELEMENTOS DIFERENTES AL H, C, O

En este capítulo se hablan de aplicaciones menos comunes de los isótopos naturales. Se centra en sus orígenes, en sus abundancias isotópicas y en sus características principales, con breves indicaciones acerca de las posibles aplicaciones. En otras secciones de este texto se presentan más detalles. Algunos de los isótopos se mencionan brevemente, dada su escasa relevancia en los estudios del agua.

Los isótopos a los que se está haciendo referencia se subdividen, en función de sus periodos radioactivos en:

- 1) isótopos estables de ciertos elementos (He, Li, B, N, S, Cl), cuyas variaciones de las abundancias isotópicas indican la existencia de algunos procesos geoquímicos e hidrológicos. Estos se pueden aplicar como trazadores en los sistemas hidrológicos,
- 2) isótopos radioactivos con periodos conmensurables con la edad de la Tierra (^{232}Th , ^{235}U , ^{238}U),
- 3) isótopos radioactivos con periodos radioactivos pequeños; principalmente los nucleidos descendientes de la categoría de isótopos,
- 4) isótopos radioactivos con periodos pequeños de origen cósmico, es decir, que se van generando en la atmósfera a partir de interacciones de las partículas de radiación cósmica con las moléculas atmosféricas (^7Be , ^{10}Be , ^{26}Al , ^{32}Si , ^{36}Cl , ^{36}Ar , ^{39}Ar , ^{81}Kr , ^{85}Kr , ^{129}I) (Lal y Peters, 1967).

También se les puede dividir en función de sus propiedades químicas:

- 1) los isótopos de los gases nobles (He, Ar, Kr) juegan un papel importante, por su solubilidad en el agua y por su carácter químico inerte y por tanto conservativo. La Tabla 12.1 muestra los valores de solubilidad en el agua (datos de Benson y Krause, 1976). La tabla también contiene las concentraciones atmosféricas (Andrews, 1992, con corrección del error en su Ec.4, donde $T_f/(T-1)$ debería ser $(T_f/T)-1$);
- 2) otra de las categorías son las constituidas por los isótopos de los elementos que son poco solubles y poseen bajas concentraciones en el agua cuando

se encuentran en condiciones normales (Be, Al). Estos se utilizan principalmente en los estudios de sedimentos y en la datación de las capas de hielo;

- 3) dos elementos (N, S) poseen abundancias isotópicas que revelan información acerca de procesos bio(geo)químicos de los terrenos y de las aguas asociadas;
- 4) tres nucleidos son isótopos generados cosmogénicamente a partir de elementos que se encuentran como solutos en sistemas acuáticos (Si, Cl, I) y se utilizan para datar agua;
- 5) las series de desintegración del uranio y del torio contienen varios isótopos cuyas relaciones entre las actividades del progenitor / hijo son muy útiles.

En las tablas que se presentan en la introducción de cada apartado se da información física relevante acerca de la abundancia y la desintegración hasta llegar a un nucleido hijo estable.

El objetivo de este capítulo es aportar una revisión de las propiedades físicas y químicas de los isótopos, con indicaciones sucintas acerca de las posibilidades de aplicación en el estudio del ciclo del agua. En otras secciones de este se da una discusión más detallada.

Tabla 12.1 Solubilidades de los gases nobles en el agua a diferentes temperaturas, concentraciones atmosféricas y concentración de los gases nobles disueltos en agua en equilibrio con la atmósfera a 10°C (Bensen y Krause, 1976; Andrews, 1992).

	Solubilidad en mL(CN)/L H ₂ O				Concentr. atmosf.	Conc. disuelta mL/L (10°C)
	0°C	10°C	20°C	30°C		
Helio	9,53	9,07	8,82	8,74	$5,24 \cdot 10^{-6}$	$4,75 \cdot 10^{-5}$
Neón	12,6	11,4	10,5	10,0	$1,82 \cdot 10^{-5}$	$2,07 \cdot 10^{-4}$
Argón	53,5	41,7	34,1	29,0	$9,34 \cdot 10^{-3}$	$3,89 \cdot 10^{-1}$
Kriptón	111,2	81,2	62,8	50,9	$1,14 \cdot 10^{-6}$	$9,26 \cdot 10^{-5}$
Xenon	226	154	112,5	86,7	$8,60 \cdot 10^{-8}$	$1,32 \cdot 10^{-5}$
Radón	510					

12.1 HELIO

Tabla 12.2 Isótopos naturales del helio.

	${}^3_2\text{He}$	${}^4_2\text{He}$
Estabilidad	Estable	Estable
Abundancia natural	$1,3 \cdot 10^{-6}$	100 %
Concentración natural en el aire ¹⁾	$6,8 \cdot 10^{-12}$	$5,24 \cdot 10^{-6}$
Abundancia natural en el agua subterránea ²⁾	10^{-10} a 10^{-13}	10^{-3} a 10^{-5}

¹⁾ mL gas /mL de aire

²⁾ mL gas /mL de agua

12.1.1 ORIGEN Y PROPIEDADES

El isótopo radioactivo del hidrógeno se forma en la atmósfera a partir de una reacción nuclear de los átomos de nitrógeno con los neutrones presentes en la radiación cósmica (Apt.8.3), y experimentan una desintegración radioactiva con emisión de una partícula β hasta convertirse en ${}^3\text{He}$:



La energía β máxima del ${}^3\text{H}$ es de 18 keV y el periodo radioactivo es de 12,43 a (Fig.8.2). El producto resultante, ${}^3\text{He}$, es estable y químicamente inerte. El ${}^3\text{He}$ se forma también en la corteza de la Tierra (principalmente en rocas cristalinas) mediante la reacción:



Los neutrones del terreno se originan a partir de la fisión espontánea de los isótopos del uranio o del torio, o a partir de reacciones (α, n) en las que las partículas α proceden de desintegraciones que tienen lugar en las series de desintegración del uranio y del torio.

El ${}^4\text{He}$ se origina principalmente a partir de desintegraciones naturales del ${}^{235}\text{U}$, ${}^{238}\text{U}$ y ${}^{232}\text{Th}$ que tienen lugar en la Tierra (Apt.12.13).

12.1.2 ASPECTOS EXPERIMENTALES Y TÉCNICOS

El rango de las concentraciones de helio en el agua subterránea se encuentra entre 10^{-5} y 10^{-2} mL(STP) de He/mL de agua. Con unos cocientes ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$ que van desde 10^{-8} hasta 10^{-7} , resulta que las concentraciones de ${}^3\text{He}$ podrían presentar un valor umbral de 10^{-13} mL/mL de agua. Para poder calcular estas cantidades de gas se necesitan espectrómetros de masas especializados. Esto es aún más necesario

cuando se quieren medir contenidos de ${}^3\text{H}$ extremadamente bajos (por debajo de 10^{-2} UT) a través de la acumulación de ${}^3\text{He}$ (Apt.12.1.5.2).

Por regla general, las muestras de agua que se reco-gen tienen un volumen de 5 a 500 mL, dependiendo de los equipos de laboratorio, y se precintan herméticamente antes de ser enviadas al laboratorio.

12.1.3 FUENTES DE ${}^3\text{He}$

Una de las principales complicaciones es que el principio de datación del ${}^3\text{H}/{}^3\text{He}$ se basa en la hipótesis de que todo el ${}^3\text{He}$ de la muestra de agua es tritio-génica (que proviene de la desintegración del ${}^3\text{H}$). No obstante, parte del ${}^3\text{He}$ podría ser de origen terrigénico, que se produce in situ de acuerdo con la Ec.12.2, y parte del equilibrio original del agua con los gases atmosféricos. Se puede estimar esta última contribución a partir de la concentración de Ne, que no es de origen terrigénico. La posible contribución terrigénica se calcula a partir de la concentración de ${}^4\text{He}$ (también corregido para el componente atmosférico (Schlosser et al., 1998). Estos procesos se resumen como:

$${}^3\text{He}_{\text{tot}} = {}^3\text{He}_{\text{atm}} + {}^3\text{He}_{\text{terr}} + {}^3\text{He}_{\text{trit}} \quad (12.3a)$$

$${}^4\text{He}_{\text{tot}} = {}^4\text{He}_{\text{atm}} + {}^4\text{He}_{\text{terr}} \quad (12.3b)$$

$$\text{Ne}_{\text{tot}} = \text{Ne}_{\text{atm}} \quad (12.3c)$$

donde el cociente de concentración atmosférico $\text{He}_{\text{atm}}/\text{Ne}_{\text{atm}} = 0,288$.

12.1.4 ABUNDANCIA NATURAL

La relación ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$ del helio atmosférico es del orden de $1,3 \cdot 10^{-6}$, con una concentración de helio de unos 5 ppmv (presión parcial de $5 \cdot 10^{-6}$ atm). La constancia relativa de esta concentración se debe al estado de equilibrio entre la pérdida de helio desde la corteza hacia la atmósfera y desde la atmósfera hacia el espacio exterior.

Las concentraciones del agua subterránea observadas son del orden de 10^{-3} a 10^{-5} mL(CN)/mL de agua, que están muy por encima del valor de equilibrio como consecuencia de la relativamente elevada producción de helio base. La relación de ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$ en el agua subterránea continua estando en un rango estrecho, que va desde $5 \cdot 10^{-8}$ a 10^{-7} .

A parte de la infiltración de agua con contenido de tritio, también se puede producir ${}^3\text{H}$ en el acuífero, es decir, mediante una *producción in situ*:



La presencia de neutrones se debe a la fisión espontánea del U y del Th. Como consecuencia de su corto periodo radioactivo, los niveles de ^3H son bajos, generalmente inferiores a 1 UT. Entonces los niveles acumulados de ^3He dependen del grado de aislamiento del agua, y por consiguiente pueden ser considerados como una posible medida de este efecto.

12.1.5 APLICACIONES

12.1.5.1 PRINCIPIO DE LA DATACIÓN DEL $^3\text{H}/^3\text{He}$

Se ha demostrado que la aplicación del ^3H para obtener los tiempos de residencia ("edades") del agua subterránea dependen del conocimiento de la cantidad de ^3H de la precipitación que entra (Apt.8.4.2). El estudio de la relación entre el ^3H y el ^3He proporciona la posibilidad de determinar las edades sin necesidad de conocer la función de entrada del tritio. Si el contenido original de ^3H de la precipitación infiltrada es $^3\text{H}_0$, el contenido después de un tiempo de residencia t , $^3\text{H}_t$, sería:

$$^3\text{H}_t = ^3\text{H}_0 e^{-\lambda t}$$

La cantidad de ^3He formado durante este periodo es igual a la cantidad de ^3H que se pierde por desintegración:

$$^3\text{He}_t = ^3\text{H}_0 - ^3\text{H}_t = ^3\text{H}_0(e^{\lambda t} - 1) \quad (12.5)$$

Entonces la edad del $^3\text{H}/^3\text{He}$ es:

$$t = (12,43/\ln 2) \times \ln[^3\text{He}/^3\text{H} + 1] \quad (12.6)$$

La mayoría de las aplicaciones se relacionan con aguas subterráneas superficiales y jóvenes a través del pico de ^3H que aparece en la precipitación debido a los ensayos nucleares a comienzos de la década de 1960. La presencia de ^3H y ^3He a grandes profundidades puede ser debida a fracturas, grietas o pozos con fugas, o que existe una producción in situ.

12.1.5.2 MEDIDAS ESPECTROMÉTRICAS DE LA MASA DEL ^3H MEDIANTE ^3He

Para poder medir abundancias bajas de ^3H (teóricamente inferiores a 0,0005 UT) se debe realizar una delicada degasificación y almacenamiento de 50 a 100 mL de agua durante al menos medio año en un recipiente perfectamente sellado, y posteriormente

recoger el producto de desintegración del tritio, ^3He . Esta cantidad de gas inerte se puede medir cuantitativamente mediante espectrometría de masas. El ^3He que se produce durante este periodo de almacenamiento (t) es (Ec.12.5):

$$^3\text{He}_t = ^3\text{H}_0 - ^3\text{H}_t = ^3\text{H}_0(1 - e^{-\lambda t})$$

así que el contenido original de ^3H de la muestra era:

$$^3\text{H}_0 = ^3\text{He}_t / (1 - e^{-\lambda t}) \quad (12.7)$$

Para tener un valor de referencia: la cantidad de ^3He que se forma después almacenar 100 mL de agua con una concentración de ^3H de 0,5 UT durante medio año es:

$$^3\text{He}_t = 0,5 \cdot 10^{-18} \times 2 \times (100/18) \times (1 - e^{-(\ln 2/12,43) \times 0,5}) \times 22,41 \cdot 10^3 = 3,4 \cdot 10^{-15} \text{ mL}$$

12.2 LITIO

Tabla 12.3 Isótopos naturales del litio

	^6Li	^7Li
Estabilidad	Estable	Estable
Abundancia natural	7,5 %	92,5 %

12.2.1 ABUNDANCIA NATURAL

La concentración de Li^+ en el agua del mar es de 0,18 mg/L. La relación isotópica varía un 10 ‰.

12.2.2 ASPECTOS EXPERIMENTALES Y TÉCNICOS

Las variaciones naturales de la relación $^6\text{Li}/^7\text{Li}$ se pueden relacionar con una muestra de referencia, proporcionadas por la OIEA y el NIST y denominada L-SVEC. En referencia al L-SVEC, la relación isotópica del Li respecto al Li del agua salada ($\delta^6\text{Li} = (^6\text{Li}/^7\text{Li}) - 1$) es -32 ‰ .

12.2.3 APLICACIONES

Se ha utilizado la relación $^6\text{Li}/^7\text{Li}$ para estudiar las salmueras y su origen a partir de la evaporación de (paleo)aguas marinas. Los isótopos del Li también se aplican en rocas cristalinas.

12.3 BERILIO

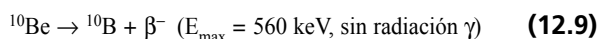
Tabla 12.4 Isótopos naturales del berilio

	${}^7_4\text{Be}$	${}^9_4\text{Be}$	${}^{10}_4\text{Be}$
Estabilidad	Radioactivo	Estable	Radioactivo
Abundancia natural		100 %	
Concentración natural en el aire/hielo/sedimento marino	~5mBq/m ³ aire		10^7 a 10^{10} átomos/kg
Periodo radioactivo ($T_{1/2}$)	53,3 d		$1,5 \cdot 10^6$ a
Constante de desintegración (λ)	$1,51 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$		$1,5 \cdot 10^{-14} \text{ s}^{-1}$
Modo de desintegración / hijo	EC/ ${}^7\text{Li}$		β^- / ${}^{10}\text{B}$

12.3.1 ORIGEN Y PROPIEDADES

El berilio es de origen cosmogénico, es decir, en la atmósfera se está constantemente produciendo ${}^{10}\text{Be}$ (junto con el ${}^7\text{Be}$, que posee periodo muy corto) mediante la acción de los protones altamente energéticos que constituyen la radiación cósmica, provocando el desconchado del oxígeno atmosférico y de los átomos de nitrógeno.

${}^{10}\text{Be}$ se desintegra según:



12.3.2 ASPECTOS EXPERIMENTALES Y TÉCNICOS

Aunque se pudiese medir la desintegración radioactiva del ${}^{10}\text{Be}$, la actividad específica es tan baja que hace que este método sea inaplicable. Para poder realizar estas medidas se ha construido un espectrómetro de masas ultrasensible (AMS). Por este motivo, el ${}^{10}\text{Be}$ se empezó a aplicar hacia la década de 1970. Como habitualmente se hace, las concentraciones de ${}^{10}\text{Be}$ se comparan con un material de referencia, SRM 4325, proporcionado por el NIST, cuya relación ${}^{10}\text{Be}/{}^9\text{Be}$ es $(2,68 \pm 0,14) \cdot 10^{-11}$. Los blancos de Be se preparan mezclando BeO y Ag.

12.3.3 ABUNDANCIA NATURAL

La tasa de producción atmosférica (flujo) de ${}^{10}\text{Be}$ es del orden de $300 \text{ átomos m}^{-2}\text{s}^{-1}$. Esta tasa de producción varía con la latitud, la altitud y los tiempos geológicos. La precipitación se encarga de limpiar la

atmósfera de ciertos elementos. El ${}^{10}\text{Be}$ junto con el ${}^{27}\text{Al}$ son dos de los elementos que se limpian más rápidamente, y por consiguiente se incorporan más fácilmente a los sedimentos continentales y marinos. Las concentraciones de ${}^{10}\text{Be}$ observadas son de $(5 \text{ a } 20) \times 10^8$ átomos/g de sedimentos.

En el hielo de la Antártida se han observado concentraciones de 10^7 átomos ${}^{10}\text{Be}/\text{kg}$ de hielo (Raisbeck et al., 1978). La concentración, por ejemplo, del agua superficial de los océanos depende intensamente del tiempo de residencia del ${}^{10}\text{Be}$ en las capas superficiales. Se han observado valores de unos $7,5 \cdot 10^5$ átomos /L de agua (Raisbeck et al., 1979), con concentraciones de Be de 5 pM/kg (en la superficie) hasta 30 pM/kg de agua salada (en el fondo) (pM = picomoles = 10^{-12}mol).

12.3.4 APLICACIONES

El ${}^{10}\text{Be}$ es utilizado en la datación de los sedimentos marinos a partir del estudio de la desintegración radioactiva en el interior del sedimento. En el Apt.12.6.4 se comentará más exhaustivamente el método que se utiliza para medir, tanto el ${}^{10}\text{Be}$ como el ${}^{26}\text{Al}$. En lo que respecta al ciclo del agua, el ${}^{10}\text{Be}$ se utiliza para datar el hielo.

12.4 BORO

12.4.1 ABUNDANCIA NATURAL

En los ambientes marinos el boro aparece principalmente en forma de ión borato disuelto (BO_3^{3-}). Una de las propiedades geoquímicas más importante es la fácil incorporación del B en las arcillas marinas a medida que el boro se va fraccionando (Gregoire, 1987).

Tabla 12.5 Isótopos naturales del boro

	${}^{10}_5\text{B}$	${}^{11}_5\text{B}$
Estabilidad	estable	estable
Abundancia natural	18,8 %	81,2 %

12.4.2 ASPECTOS EXPERIMENTALES Y TÉCNICOS

Para medir la relación de abundancia ${}^{10}\text{B}/{}^{11}\text{B}$ ($\approx 0,23$) se utiliza el espectrómetro de masas con plasma inductivamente acoplado (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, ICP-MS) (Gregoire, 1987).

12.4.3 APLICACIONES

Las aplicaciones realizadas en los sistemas marinos han sido bastante escasas. Están relacionadas con el fraccionamiento isotópico del boro durante los procesos de adsorción del agua de mar y la arcilla. Para estudiar la relación con el agua de mar antigua se utiliza la relación $^{10}\text{B}/^{11}\text{B}$ de las salmueras en combinación con la del $^6\text{Li}/^7\text{Li}$.

12.5 NITRÓGENO

Tabla 12.6 Isótopos naturales del nitrógeno

	$^{14}_7\text{N}$	$^{15}_7\text{N}$
Estabilidad	estable	estable
Abundancia natural	99,63 %	0,37 %

12.5.1 ASPECTOS EXPERIMENTALES Y TÉCNICOS

En el Apt.11.2.2 se discutió la técnica de medida del nitrógeno. Se necesitan cerca de 2 mg de N para realizar un análisis de $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ (y si es necesario combinarlo con el análisis del $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$).

12.5.2 ABUNDANCIA NATURAL Y FRACCIONAMIENTO ISOTÓPICO

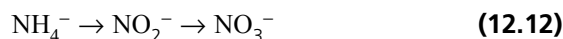
Debido al carácter relativamente inerte del nitrógeno, la relación isotópica $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ del reservorio de nitrógeno más extenso, el N_2 atmosférico, es muy

constante. El valor atmosférico de $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ es 0,0036765.

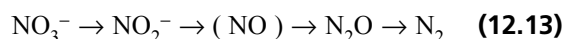
Casi todos los procesos de fraccionamiento de la naturaleza en los que interviene el ^{15}N son cinéticos. Sólo la disolución del N_2 en agua (fraccionamiento en equilibrio $^{15}\epsilon_{\text{N}_2(\text{disuelto})/\text{N}_2(\text{gas})} = +0,85\text{‰}$), y la difusión del N_2 son procesos no biológicos. Los componentes más importante en el ciclo del nitrógeno son el NH_4^+ y el NO_3^- . La Fig.12.1 muestra los rangos de los compuestos más comunes que contienen N.

Los procesos bioquímicos relevantes en la fase agua, que es donde se produce el fraccionamiento isotópico son:

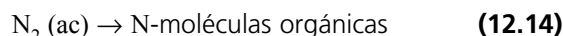
1) la nitrificación, la oxidación a partir amoníaco para obtener nitrito y nitrato:



2) la desnitrificación, la reducción del nitrato a nitrógeno molecular:



3) la fijación del nitrógeno, la transformación del nitrógeno molecular en compuestos orgánicos:



Estos procesos los provocan las bacterias. El fraccionamiento isotópico estable del nitrógeno resultante es considerablemente grande; sin embargo es difícil de predecir. Generalmente, las moléculas isotópicamente más ligeras (que contienen ^{14}N) reaccionan más fácilmente (Létolle, 1980; Hübner, 1986).

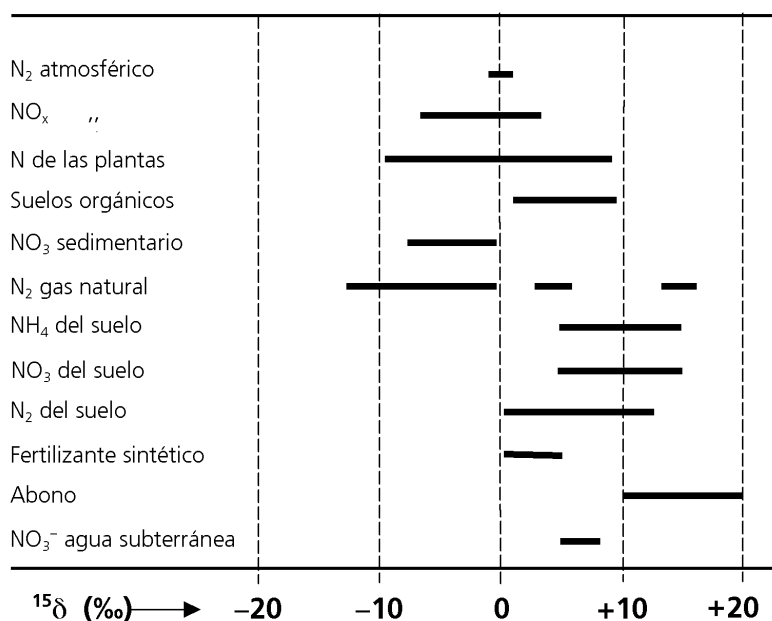


Fig.12.1 Estudio de los valores $\delta^{15}\text{N}$ de los compuestos que contienen nitrógeno en la naturaleza. Los valores $\delta^{15}\text{N}$ se expresan respecto a la composición isotópica de N_2 en el aire.

12.5.3 APLICACIONES

No se identifican aplicaciones estrictamente hidrológicas. El ^{15}N sirve, en un principio, para estudiar los procesos bio(geo)químicos en los ambientes hidrológicos. No obstante, se puede aplicar el ^{15}N en los compuestos disueltos para trazar masas de agua subterráneas.

12.5.4 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ EN EL NITRATO

A partir de la composición isotópica del oxígeno en el ión nitrato se puede deducir información de su origen. Se sabe (citado por Clark y Fritz, 1997; véase también la Sección IV) que un átomo está relacionado con el O_2 atmosférico ($^{18}\delta \sim +20\%$ relativo al VSMOW-agua). Los otros dos átomos se derivan del agua que hay en el ambiente ($^{18}\delta < 0\%$ relativo al VSMOW-agua). El oxígeno que existe en los fertilizantes sintéticos proviene principalmente del O_2 del aire. Además, el $^{18}\delta$ parece perfectamente correlacionado con el proceso de desnitrificación. Como conclusión puede decirse que la relación isotópica del oxígeno es ciertamente un trazador cuantificable, a pesar de que las interpretaciones no son todavía únicas (Révész et al., 1998).

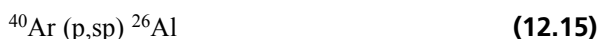
12.6 ALUMINIO

Tabla 12.7 Isótopos naturales del aluminio

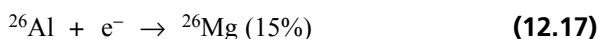
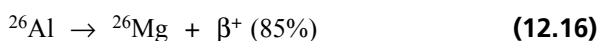
	$^{26}_{13}\text{Al}$	$^{27}_{13}\text{Al}$
Estabilidad	radioactivo	estable
Abundancia natural		100 %
Concentración natural en los sedimentos	$\sim 10^7$ átomos/g de cuarzo	
Periodo radioactivo ($T_{1/2}$)	$7,16 \cdot 10^5$ a	
Constante de desintegración (λ)	$3,07 \cdot 10^{-14} \text{ s}^{-1}$	
Modo de desintegración / hijo	β^+ , EC / ^{26}Mg	

12.6.1 ORIGEN Y PROPIEDADES

Al igual que el ^{10}Be , el ^{26}Al también se forma en la atmósfera mediante el proceso de desenchado del argón en el aire que viene inducido por los protones de los rayos cósmicos:



Existen dos vías para que se produzca la desintegración radioactiva hasta alcanzar ^{26}Mg :



De esta manera el espectro γ muestra la raya característica de los 511 keV debido a la aniquilación de la partícula β^+ .

12.6.2 ASPECTOS EXPERIMENTALES Y TÉCNICOS

Como el Al_2O_3 contiene menos de 2 mg de Al, el ^{26}Al se mide con el sistema AMS. Mezclando éste con plata se obtiene un buen blanco para el acelerador.

12.6.3 ABUNDANCIA NATURAL

La tasa de producción atmosférica de ^{26}Al es del orden de $1 \text{ átomo m}^{-2}\text{s}^{-1}$. No obstante la tasa de producción varía con la latitud, la altitud y los tiempos geológicos. Esta variación secular es paralela a la del ^{14}C y el ^{10}Be .

12.6.4 APLICACIONES

El ^{26}Al que se encuentra en la naturaleza se utiliza principalmente para la datación de los sedimentos marinos. La ventaja de recurrir al ^{26}Al y al ^{10}Be en paralelo –en realidad se usa la relación de las dos actividades– es que el método no depende de las variaciones de la tasa de producción. A partir de:

$$^{26}\text{Al} = ^{26}\text{Al}^0 e^{-\lambda(\text{Al})t} \quad \text{y} \quad ^{10}\text{Be} = ^{10}\text{Be}^0 e^{-\lambda(\text{Be})t}$$

se calcula el cociente:

$$(^{26}\text{Al}/^{10}\text{Be}) = (^{26}\text{Al}/^{10}\text{Be})^0 e^{-\lambda' t} \quad (12.18)$$

donde $\lambda' = \lambda_{\text{Al}} - \lambda_{\text{Be}} = 0,50 \cdot 10^{-6} \text{ a}^{-1}$. El cociente aumenta con el tiempo según su constante de desintegración. Otra de las aplicaciones es la datación del hielo de los polos.

12.7 SILICIO

Tabla 12.8 Isótopos naturales del silicio

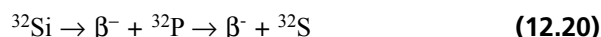
	$^{28}_{14}\text{Si}$	$^{29}_{14}\text{Si}$	$^{30}_{14}\text{Si}$	$^{32}_{14}\text{Si}$
Estabilidad	Estable	Estable	Estable	Radioactivo
Abundancia natural	92,2 %	4,7 %	3,1 %	
Concentración natural en el agua de lluvia				$5 \cdot 10^{-5} \text{ Bq/L}$
Periodo radioactivo ($T_{1/2}$)				140 a
Constante de desintegración (λ)				$1,57 \cdot 10^{-18} \text{ s}^{-1}$
Modo de desintegración / hijo				$\beta^- / ^{33}\text{P}, \beta^- / ^{32}\text{S}$

12.7.1 ORIGEN Y PROPIEDADES

El origen del ^{32}Si es cosmogénico, es decir, se genera a partir del bombardeo de átomos de ^{40}Ar en la atmósfera mediante neutrones que provienen de la radiación cósmica:



Se desintegra con una emisión β^- ($E_{\beta\text{max}} = 100 \text{ keV}$), dando como núcleo descendiente el ^{32}P , el cual a su vez se desintegra mediante una emisión β^- hasta obtener el ^{32}S estable con un periodo de 14,3 días:



La actividad del ^{32}Si es difícil de determinar debido a su extremadamente baja actividad en la naturaleza y al complicado proceso de desintegración. Por este motivo hasta 1981 se pensó que el periodo era de unos 650 años. La técnica AMS ha permitido conseguir mejores (aunque aún inciertas) medidas, obteniendo un valor de 140 ± 20 años.

12.7.2 ABUNDANCIA NATURAL

La actividad cosmogénica del ^{32}Si es del orden de 5 mBq/m^3 de agua de lluvia, y depende de la latitud (Dansgaard et al., 1966; Morgenstern et al., 1995). Este valor decrece más rápidamente en el suelo, no por la desintegración radioactiva, sino como resultado de la adsorción por parte de los minerales del suelo. Durante el periodo de las pruebas nucleares que tuvo lugar a principios de la década de 1960, la actividad del ^{32}Si era 4 veces superior; no obstante se cree que ya se ha recuperado el nivel natural.

12.7.3 ASPECTOS EXPERIMENTALES Y TÉCNICOS

El método original para medir la actividad del ^{32}Si consiste en separar y purificar químicamente el contenido de silicio de la muestra inicial y mantener el núcleo descendiente radioactivo, ^{32}P , acumulado en este silicio durante algunos meses. Ya se trató en el Apt.6.6.1 este proceso de equilibrio transitorio entre la actividad de un núcleo progenitor y la del hijo. En la Fig.6.5 se demostró que la máxima actividad del hijo (en el caso de que sea el ^{32}P) se alcanza en un tiempo de varios periodos radioactivos. La actividad del ^{32}P es relativamente sencilla de detectar, a pesar de su escasa intensidad ya que presenta un esquema de desintegración simple: sólo una desintegración con emisión de partículas β^- con $E_{\beta\text{max}}$ de 1,7 MeV, y sin radiación γ . El proceso de extracción química es bastante laborioso ya que se ha de separar el silicio de más de un m^3 de agua o de hielo.

Heinemeier et al. (1987) aplicaron la técnica AMS para analizar el ^{32}Si .

12.7.4 APLICACIONES

En un principio se pensó que el ^{32}Si cerraría el espacio en el rango de dataciones de edades entre el ^3H y el ^{14}C en el agua subterránea. Sin embargo, en la actualidad la abundancia del ^{32}Si en el agua subterránea es aún un problema y la datación del ^{32}Si es ardua de aplicar. El motivo primordial es la existencia de procesos geoquímicos perturbadores en el suelo, los cuales implican adsorción e intercambio del silicato disuelto (incluyendo el ^{32}Si) con la matriz sólida.

12.8 AZUFRE

El estudio del azufre en el ciclo de agua se concentra en el comportamiento del sulfato disuelto. En ocasiones es muy útil estudiar la relación isotópica del oxígeno de los compuestos sulfatados, en combinación con $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$.

Tabla 12.9 Isótopos naturales del azufre

	$^{32}_{16}\text{S}$	$^{33}_{16}\text{S}$	$^{34}_{16}\text{S}$	$^{36}_{16}\text{S}$
Estabilidad	Estable	Estable	Estable	Estable
Abundancia natural	95,02 %	0,75 %	4,21 %	0,02 %

12.8.1 ASPECTOS EXPERIMENTALES Y TÉCNICOS

Las variaciones en la abundancia relativa de los isótopos del azufre, ^{32}S y ^{34}S se expresan mediante $^{34}\delta$, que se define como:

$$^{34}\delta = \frac{(^{34}\text{S}/^{32}\text{S})_{\text{muestra}}}{(^{34}\text{S}/^{32}\text{S})_{\text{referencia}}} - 1 \quad (12.21)$$

El elemento que se ha adoptado internacionalmente como referencia primaria o estándar ha sido el Canyon Diablo Troilite, CDT (troilita del Cañón del Diablo, USA), que es la fase FeS que se obtiene a partir de un meteorito de hierro recogido en las proximidades de Meteor Crater, Arizona con un cociente absoluto $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ de 0,045005. Sin embargo, a partir de que se empezaron a notar ciertos problemas con este material, se decidió establecer un nuevo material de referencia, cuya $^{34}\delta$ se define cuidadosamente respecto al CDT. Se siguió un modelo análogo que el que se adoptó para los isótopos estables del carbono y del oxígeno: se ha aceptado el nuevo "estándar", NZ1, un polvo homogéneo de Ag_2S , para definir la nueva escala V-CDT, la cual está muy próxima de la escala original CDT:

$$^{34}\delta(\text{NZ1 vs V-CDT}) = -0,30 \text{ ‰} \quad (12.22)$$

A partir de ahora se dan todos los valores $^{34}\delta$ relativos a V-CDT (muy próximo al CDT original). Además, la OIEA está preparando una serie adicional de muestras de referencia.

Se están llevando a cabo medidas de espectrometría de masa de los gases SO_2 o SF_6 . La desventaja del primero es que para medir el cociente del haz de iones $[66]/[64] = [^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2]/[^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2]$ se necesita efectuar una corrección en el haz de iones con masa 66, como consecuencia de la presencia del $[^{32}\text{S}^{18}\text{O}^{16}\text{O}]$. El SO_2 se prepara a partir de la oxidación del Ag_2S obtenido a partir de compuestos originales, tales como el SO_4^{2-} (disuelto o cristalino), el H_2S gaseoso, o los sulfuros sólidos. Una de las desventajas de utilizar SF_6 es que la manipulación del flúor requiere precauciones de seguridad muy estrictas.

Para realizar un análisis del $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ se requieren alrededor de 100 mg de S, que es, a su vez, suficiente para un análisis del $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ del oxígeno contenido en el sulfato.

12.8.2 ABUNDANCIA NATURAL

Las variaciones en la abundancia natural vienen provocadas por los procesos de fraccionamiento isotópico químicos y biológicos que suceden en el ciclo del azufre. El intercambio isotópico entre el SO_4^{2-} y el HS^- (para los isótopos del S) disueltos, y entre el SO_4^{2-} y el H_2O son procesos extremadamente lentos y, bajo las condiciones en la superficie, pueden no ser apreciables.

Por otro lado, los procesos biológicos (bacterianos) provocan fraccionamiento isotópico cinético. En general, el ^{34}S se encuentra enriquecido en el sulfato –como el que hay disuelto en los océanos– y empobrecido en los sulfuros. Este efecto se advierte durante la *reducción de sulfato*, donde el S (VI) queda reducido a S(-II). El fraccionamiento isotópico implicado es:

$$^{34}\epsilon(\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{HS}^-) = ^{34}\text{R}(\text{HS}^-) / ^{34}(\text{SO}_4^{2-}) = -22\% \quad (12.23)$$

El sulfato oceánico y los minerales evaporíticos que se derivan de los mismos poseen valores $^{34}\delta$ de +20‰. El valor $^{18}\delta$ del SO_4^{2-} oceánico disuelto es +9,6‰. El sulfato de la lluvia, que se genera a partir de la oxidación del $(\text{CH}_3)_2\text{S}$, sulfuro de dimetilo, producto que se origina durante la descomposición del plancton, posee unos valores de $^{34}\delta$ del +5‰.

12.8.3 APLICACIONES

Uno de los problemas generales de los isótopos del azufre es que los valores isotópicos de ciertos compuestos podrían variar exageradamente, aunque posean inicialmente el mismo origen.

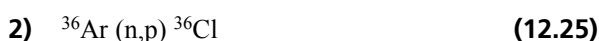
A pesar de ello, muchos procesos de intercambio recíproco entre los compuestos que contienen S (y O), y entre éstos y el agua, a menudo se pueden utilizar para identificar sus orígenes. Además, para observar los procesos bioquímicos especiales de la superficie y los de las aguas subterráneas, se recurre al $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ ocasionalmente en combinación con el $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ (Pearson et al., 1980; Krouse, 1980).

12.9 CLORO

12.9.1 EL ^{36}Cl RADIOACTIVO

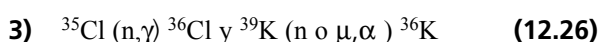
12.9.1.1 ORIGEN Y PROPIEDADES

La producción de cloro **en la atmósfera** tiene lugar gracias a la interacción con protones o neutrones cósmicos:



La tasa de producción de ^{36}Cl en la atmósfera que se deriva de la radiación cósmica es del orden de 26 átomos $\text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$.

El ^{36}Cl que existe en el **agua subterránea** se forma cerca de la superficie mediante la acción de neutrones térmicos (de baja energía) o muones procedentes de los rayos cósmicos:



y a grandes profundidades mediante:



Esta tasa de producción depende en gran manera de la concentración de uranio y torio en las rocas del acuífero o en los sedimentos.

Los ensayos termonucleares, especialmente al sur del océano Pacífico, han generado temporalmente cantidades ingentes de ^{36}Cl con la activación del cloro a partir de los neutrones:



Tabla 12.10 Isótopos naturales del cloro

	$^{35}_{17}\text{Cl}$	$^{36}_{17}\text{Cl}$	$^{37}_{17}\text{Cl}$
Estabilidad	Estable	Radioactivo	Estable
Abundancia natural	75,5 %	10^{-15} a 10^{-13}	24,5 %
Concentración natural en el agua		$4 \cdot 10^5$ a $5 \cdot 10^8$ átomos/L	
Periodo radioactivo ($T_{1/2}$)		$3,01 \cdot 10^5$ a	
Constante de desintegración (λ)		$7,30 \cdot 10^{-14} \text{ s}^{-1}$	
Modo de desintegración / hijo		$\beta^- / ^{36}\text{Ar}$	

12.9.1.2 ASPECTOS EXPERIMENTALES Y TÉCNICOS

A pesar de que el ^{36}Cl es radioactivo y se desintegra a través de emisiones β^- muy energéticas ($\beta_{\text{max}} \sim 700$ keV), su detección cuantitativa es compleja, ya que posee una actividad específica muy baja. Se han realizado medidas de la abundancia del ^{36}Cl en el agua mediante el método del centelleo líquido (Roman y Airey, 1981). No obstante, con la introducción de la técnica AMS se han llegado a determinar niveles naturales de ^{36}Cl (Bentley et al., 1986). El límite de detección para la relación $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ es alrededor de 10^{-15} .

Para realizar un análisis AMS se requieren unos 10 mg de cloro. Se concentra a partir de una muestra de agua o se lixivia a partir de sedimentos, y precipita como AgCl , el cual se transporta en un portador de blancos.

12.9.1.3 ABUNDANCIA NATURAL

Bajo condiciones naturales se observan relaciones de concentración del $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ desde los 10^{-15} hasta los 10^{-13} . Con una concentración de cloro $[\text{Cl}]$ mg/L de agua, se obtiene una concentración de átomos de ^{36}Cl de:

$$^{36}\text{N} = (6 \cdot 10^{23} \cdot 10^{-3} / 35,5) \times (^{36}\text{Cl}/\text{Cl}) \times \text{átomos } [\text{Cl}] / \text{L}$$

que es del orden de (10^4 a 10^6) átomos ^{36}Cl / L de agua por mg/L de concentración de cloro.

Si se quiere estimar la tasa de recarga del ^{36}Cl (^{36}N) en átomos por L del agua infiltrada, se necesita conocer la cantidad de precipitación (P en mm/a) y la evaporación (E en %):

$$^{36}\text{N} = 3,2 \cdot 10^7 (\text{s/año}) \times F / [P \times (100 - E) / 100] \text{ átomos/L}$$

(Lehman et al., 1991). Si $F = 26$ átomos $\text{m}^{-2} \text{ s}^{-1}$, en los climas moderados se tendrá un rango ($0,6$ a $3 \cdot 10^6$ átomos/L. En la mayoría de las aguas subte-

rráneas los valores que se aprecian son superiores. Esto se debe a la producción de ^{36}Cl que tiene lugar *in situ*, es decir, en el agua subterránea.

Los ensayos nucleares generaron enormes cantidades de ^{36}Cl en el agua del mar, que en se inyectaron en la estratosfera. A principios de la década de 1960 las cantidades de ^{36}Cl derivadas incrementaron hasta alcanzar valores del orden de 10^4 átomos $\text{m}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Esto provocó unas concentraciones de ^{36}Cl en el agua del orden de $7 \cdot 10^8$ átomos/L.

Mientras que en la actualidad el ^{36}Cl ha recuperado sus niveles originales naturales, el ^{14}C y el ^3H no. Por este motivo se utilizan los incrementos temporales de los niveles para trazar la humedad del suelo infiltrada durante las últimas décadas.

12.9.1.4 APLICACIONES

12.9.1.4.1 Datación del agua antigua

El ^{36}Cl es apropiado para datar las paleoaguas como consecuencia de su dilatado periodo radioactivo, es decir, agua en exceso de 50 000 años de edad. Para el agua subterránea profunda existen dos fuentes de ^{36}Cl , esto es, (i) la fuente cosmogénica, descrita por la relación de $^{36}\text{R}_0$ $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$, (ii) la producción subterránea por activación neutrónica del ^{35}Cl , representada por la relación $^{36}\text{R}_{\text{se}}$. La relación real que se mide en la muestra de agua es entonces:

$$^{36}\text{R} = ^{36}\text{R}_0 e^{-\lambda t} + ^{36}\text{R}_{\text{se}} (1 - e^{-\lambda t})$$

que contiene el término de producción que aparece en la Ec.6.30.

La edad del agua viene dada por:

$$t = -\frac{1}{^{36}\lambda} \ln \frac{^{36}\text{R} - ^{36}\text{R}_{\text{se}}}{^{36}\text{R}_0 - ^{36}\text{R}_{\text{se}}} \quad (11.29)$$

donde $^{36}\lambda = \ln 2 / (3,2 \cdot 10^7) \text{ s}^{-1}$. R_{se} se obtiene durante el análisis de la relación $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ de la roca que lo genera.

12.9.1.4.2 Infiltración de agua joven

A partir de la observación del contenido relativamente alto de ^{36}Cl del agua durante la era de los ensayos nucleares, se puede determinar la edad del agua infiltrada hasta hace unas décadas, proporcionando valores de la tasa de recarga (Bentley et al., 1982).

12.9.2 ^{35}Cl Y ^{37}Cl ESTABLES

12.9.2.1 ABUNDANCIA NATURAL Y APLICACIONES

Como el ión cloruro, Cl^- , es poco reactivo, las variaciones isotópicas definidas según;

$$^{37}\delta = (^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl})_{\text{muestra}} / (^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl})_{\text{NaCl del agua del mar}} - 1 \quad (12.30)$$

son muy pequeñas. Se ha intentado aplicar los isótopos del cloro para estudiar las características de las salmueras (Eggenkamp, 1994) y la degradación y distribución de los contaminantes que contienen Cl (Van Warmerdam et al., 1995).

El fraccionamiento isotópico estable que participa en la difusión del Cl^- a través de los sedimentos es igual a los coeficientes de difusión (Apt.3.5). Como los iones del Cl^- se encuentran hidratados, es decir, acoplados a las moléculas de agua, la constante de difusión del ión cloruro a través del agua es función de las masas de los iones hidratados (con n moléculas de H_2O). Para la difusión de una molécula M_A a través de un medio con moléculas M_B (* indica el isótopo en defecto, esto es, ^{37}Cl), el factor de fraccionamiento es (Ec.3.34):

$$^{37}\alpha = \frac{M_A (*M_A + M_B)}{*M_A (M_A + M_B)} = \frac{[35+18n]([37+18n]+18)}{[37+18n]([35+18n]+18)} \quad (12.31)$$

Si se tiene una tasa de hidratación $n = 4$, el factor de fraccionamiento resultante será 0.9987; para $n = 2$, $^{37}\alpha = 0,9972$ (confróntese con Eggenkamp, 1994).

12.9.2.2 ASPECTOS EXPERIMENTALES Y TÉCNICOS

Cuando se añade AgNO_3 a una muestra de agua, el AgCl precipita. El AgCl resultante se purifica y reacciona con el CH_3I para dar cloruro de metilo, CH_3Cl . Este gas es adecuado para medir el cociente $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ mediante el método normal IRMS.

Como la relación isotópica del cloruro en el agua del mar es muy constante, se utiliza el Cloruro Oceánico Medio Estándar (Standard Mean Ocean Chloride, SMOC) como referencia para los isótopos del cloro. El cociente $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ de este estándar es 0,324.

12.10 ARGÓN

12.10.1 ORIGEN Y PROPIEDADES

Los isótopos radioactivos del Ar, ^{37}Ar , poseen una vida muy corta. Son de origen cosmogénico, a partir del descomchado del ^{40}Ar , y también se originan **subterráneamente** a partir de los neutrones que resultan de la fisión del Th y el U:



Tabla 12.11 Isótopos naturales del argón.

$^{36}_{18}\text{Ar}$		$^{37}_{18}\text{Ar}$	$^{38}_{18}\text{Ar}$	$^{39}_{18}\text{Ar}$	$^{40}_{18}\text{Ar}$
Estabilidad	Estable	Radioactivo	Estable	Radioactivo	Estable
Abundancia natural	0,33 %		0,06 %	$8,5 \cdot 10^{-12}$	99,6 %
Concentración natural en el aire	$3,15 \cdot 10^{-5}$		$5,9 \cdot 10^{-6}$		$9,34 \cdot 10^{-2}$
Concentración natural en el agua		70 átomos/ m^3		8500 átomos/L	
Actividad específica en el aire (Bq/L)		$3 \cdot 10^{-7}$ a 10^{-6}		$1,68 \cdot 10^{-5}$	
Periodo radioactivo ($T_{1/2}$)		35,1 d		269 a	
Constante de desintegración (λ)		$2,31 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$		$8,17 \cdot 10^{-11} \text{ s}^{-1}$	
Modo de desintegración / hijo		EC / ^{37}Cl		β^- / ^{39}K	

Por otro lado, se tiene el ^{39}Ar , que posee un periodo muy largo:



Éste último se genera en la **atmósfera** mediante la reacción:



Los respectivos modos de la desintegración son:



en combinación con la emisión de rayos X, y



con un máximo de energía de β^- de 565 keV.

12.10.2 ASPECTOS EXPERIMENTALES Y TÉCNICOS

Los gases nobles se extraen a partir de unos cuantos cientos de litros de agua muestreada. El argón, concretamente, se separa cromatográficamente. La posterior detección proporcional de la desintegración mediante la emisión de una partícula β^- del ^{39}Ar requiere, al menos, 2 L de argón que se extrae de 15 m³ de agua (Loosli y Oeschger, 1979). Este proceso de degasificación tiene lugar en el campo.

12.10.3 ABUNDANCIA NATURAL

La actividad natural específica del ^{39}Ar en la atmósfera es de 2 mBq/L de Ar y se considera que es constante en un rango del 7 % (Forster et al., 1992), que corresponde a unos 0,5 mBq/m³ de agua. El ^{39}Ar del agua subterránea se origina en presencia de los neutrones que resultan de la fisión espontánea del Th y del U (Ec.12.33-35). La abundancia del ^{37}Ar es mucho menor (Tabla 12.11).

12.10.4 APLICACIONES

Con un periodo de 269 años, el ^{39}Ar sería un perfecto candidato para ocupar el espacio libre que existe en el rango de datación entre el ^3H y el ^{14}C . La desventaja es que es químicamente inerte. Sin embargo, la producción del ^{39}Ar que acontece en la subsuperficie hace que sea problemático. Por otro lado, se está utilizando la presencia del ^{39}Ar para indicar la producción de radioisótopos en el agua

subterránea.

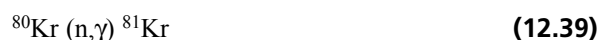
Se ha indicado que el ^{39}Ar es un excelente isótopo para datar el hielo de los glaciares (Oeschger y Loosli, 1977).

El ^{39}Ar también se aplica en oceanografía para estudiar la mezcla y la circulación a gran escala.

12.11 KRIPTON

12.11.1 ORIGEN Y PROPIEDADES

El isótopo con mayor periodo radioactivo es el ^{81}Kr , que se origina en la atmósfera mediante el desconchado inducido de los rayos cósmicos del kriptón estable (principalmente ^{84}Kr), y por activación neutrónica, de acuerdo con:



Esta misma reacción es la responsable de la producción durante las explosiones de los ensayos nucleares, con una reacción adicional:



y por fisión del uranio. La contribución del ^{81}Kr que se generó durante las pruebas nucleares es considerablemente inferior al contenido natural de ^{81}Kr atmosférico (Collon et al., 1997).

La producción de ^{81}Kr en el agua subterránea es despreciable.

La desintegración del ^{81}Kr tiene lugar a partir de la captura de un electrón y la emisión de rayos X con una energía de 13,5 keV según:



12.11.2 ASPECTOS EXPERIMENTALES Y TÉCNICOS

El ^{81}Kr se detecta mediante radiometría o mediante AMS. Como consecuencia de la baja actividad que el ^{81}Kr presenta en la actualidad en comparación con la que actualmente posee el ^{85}Kr , resulta imposible medir el contenido de ^{81}Kr atmosférico por medio de la radiometría.

Para medir ^{85}Kr se necesitan alrededor de 20 µL de gas kriptón, el cual se extrae de las muestras de agua.

Por otro lado, se puede medir el ^{85}Kr radiométricamente a partir de una mezcla de unos pocos µL de kriptón. Éste se condensa a partir de una muestra inicial por medio de varias trampas de congelación y

una separación cromatográfica gaseosa; se mide con un contador proporcional, con un gas apropiado. Para realizar este análisis del ^{85}Kr se requieren unos cuantos litros de agua subterránea (Loosli y Oeschger, 1978; Ekwurzel et al., 1994).

12.11.3 ABUNDANCIA NATURAL

La abundancia natural del gas noble kriptón en la atmósfera es $1,14 \cdot 10^{-6}$ ppmv. El cociente $^{81}\text{Kr}/\text{Kr}$ estimado para antes de los ensayos nucleares es $5,2 \cdot 10^{-13}$, o lo que es lo mismo, una actividad específica de 1,5 mBq/L de kriptón. Bajo condiciones naturales el ^{85}Kr era mucho menos abundante, con un valor $^{85}\text{Kr}/\text{Kr}$ de unos $3 \cdot 10^{-18}$. Sin embargo, como consecuencia de la emisión de este isótopo como producto de la fisión de las industrias nucleares (principalmente en el reprocesado del plutonio como combustible nuclear), la relación de la concentración actual es $1,5 \cdot 10^{-11}$.

La solubilidad del kriptón en el agua es $9,3 \times 10^{-5}$ mL(CN)/L. Esto implica que la concentración máxima del ^{81}Kr será 1300 átomos /L de agua.

La tasa de producción natural del ^{85}Kr de origen cosmogénico es extremadamente pequeña, como con-

secuencia de muy pequeñas secciones eficaces de reacción. No obstante, el ^{85}Kr es uno de los productos más abundantes de la fisión del uranio y el plutonio, y se libera a la atmósfera como tal durante los diferentes procesos de su manipulación como combustible nuclear. El contenido atmosférico ha ido aumentando constantemente desde un nivel pre-nuclear muy bajo hasta alcanzar una actividad específica de 1Bq/mL (CN) del kriptón de 1990, equivalente a una actividad máxima de ^{85}Kr de unos 0,07 Bq/m³ de agua.

12.11.4 APLICACIONES

Las aguas subterráneas profundas, que llevan aisladas durante más de 50 años, no contienen ^{85}Kr . Consecuentemente, el ^{81}Kr , que posee un periodo largo, podría ser en principio un trazador ideal para datar aguas con edades desde los 50 ka hasta 1Ma. El problema radica en su complicada manipulación y en el proceso de medida. Los primeros intentos mediante la técnica AMS han sido prometedores (Collon, 1997).

Como ya se comentó previamente, el origen cosmogénico del ^{85}Kr es casi despreciable. Por este motivo

Tabla 12.12 Isótopos naturales del kriptón

	$^{78}_{36}\text{Kr}$	$^{80}_{36}\text{Kr}$	$^{81}_{36}\text{Kr}$	$^{82}_{36}\text{Kr}$
Estabilidad	Estable	Estable	Radioactivo	Estable
Abundancia natural	0,354 %	2,27 %	$\sim 5 \cdot 10^{-12}$	11,56 %
Abundancia natural en el aire	$4,0 \cdot 10^{-5}$	$2,59 \cdot 10^{-8}$		$1,317 \cdot 10^{-7}$
Abundancia natural en el agua			1200 átomos/L	
Periodo radioactivo ($T_{1/2}$)			$2,1 \cdot 10^5$ a	
Constante de desintegración (λ)			$1,05 \cdot 10^{-12} \text{ s}^{-1}$	
Modo de desintegración / hijo			EC / ^{81}Br	
	$^{83}_{36}\text{Kr}$	$^{84}_{36}\text{Kr}$	$^{85}_{36}\text{Kr}$	$^{86}_{36}\text{Kr}$
Estabilidad	Estable	Estable	radioactivo	Estable
Fración de la abundancia natural	11,55 %	56,90 %	$1,8 \cdot 10^{-11}$	17,37 %
Abundancia natural en el aire	$1,316 \cdot 10^{-7}$	$6,48 \cdot 10^{-7}$	$2,1 \cdot 10^{-11}$	$1,98 \cdot 10^{-7}$
Actividad específica en el aire			1,1 mBq/L *)	
Abundancia natural en el agua			$2,5 \cdot 10^{-6}$ Bq/L	
Periodo radioactivo ($T_{1/2}$)			10,76 a	
Constante de desintegración (λ)			$2,04 \cdot 10^{-8} \text{ s}^{-1}$	
Modo de desintegración / hijo			β^- / ^{85}Rb	

*) Válido para el año 1990, con un incremento sostenido de unos 0,025 mBq/L por año (Weiss et al., 1992).

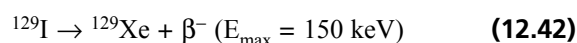
se utiliza este isótopo para identificar las aguas subterráneas jóvenes, y para estudiar su recarga e hidrodinámica en el terreno, especialmente cuando se combina con el ^3H .

12.12 IODO

12.12.1 ORIGEN Y PROPIEDADES

El ^{129}I se genera de forma natural en la atmósfera por medio de la reacción de desconchado inducida de los rayos cósmicos del xenón. El producto de la fisión del uranio de los ensayos nucleares y de la industria nuclear también van a parar a la atmósfera.

La desintegración del yodo es :



12.12.2 ASPECTOS EXPERIMENTALES Y TÉCNICOS

Hoy en día la mejor técnica de detección es AMS, utilizando de 1 a 3 mg de AgI, que se preparan a partir del yodo extraído de la muestra, y purificado a partir de procesos de intercambio iónico (Sharma et al., 1997). En la actualidad, el límite de detección del ^{129}I es del orden de 10^{-15} .

Tabla 12.13 Isótopos naturales del yodo

	$^{127}_{53}\text{I}$	$^{129}_{53}\text{I}$
Estabilidad	estable	radioactivo
Abundancia natural	100 %	$\sim 10^{-12}$
Concentración natural en el agua		$5 \cdot 10^4$ átomos/L
Periodo radioactivo ($T_{1/2}$)		$15,7 \cdot 10^6$ a
Constante de desintegración (λ)		$1,40 \cdot 10^{-15} \text{ s}^{-1}$
Modo de desintegración / hijo		$\beta^- / ^{129}\text{Xe}$

12.12.3 ABUNDANCIA NATURAL

La relación de abundancia natural ^{129}I es del orden de 10^{-12} . Este nivel ha experimentado un incremento local como consecuencia de las pruebas nucleares y el ^{129}I liberado durante la fisión de los reactores nucleares y las plantas de reprocesado. En las aguas superficiales de los océanos cercanas a la costa, la relación ^{129}I es del orden de $\leq 10^{-10}$.

12.12.4 APLICACIONES

El objetivo principal de la mayoría de las aplicaciones es analizar los niveles de ^{129}I de la "era nuclear".

Para trazar los procesos de mezcla oceánicos y el transporte vertical del agua continental en el océano se utilizan, especialmente, los niveles altos de los ríos y de las aguas costeras cercanas a las industrias nucleares. Los valores de ^{129}I observados alcanzan valores de hasta 10^{-9} .

El cociente $^{129}\text{I}/\text{I}$ del agua subterránea se determina principalmente por medio de la tasa de recarga, la tasa de lixiviación de las rocas del acuífero, y la cantidad de fisión de uranio in situ. Éste último complica la datación del agua subterránea profunda.

12.13 SERIES DE DESINTEGRACIÓN

En el Apt.6.6 se discuten las *tres series de desintegración radioactiva*. Cada una consiste en un nucleido progenitor que posee un periodo conmensurable con el de la Tierra, unas series de desintegraciones sucesivas α y β , y finalmente un isótopo estable del Pb. Como las masas de los hijos sólo cambian en 4 unidades y la desintegración con la emisión de partículas β casi no cambia la masa, a partir de ahora se habla de las *series de Torio*, o series $4n$ (del ^{232}Th al ^{208}Pb), las *series de Uranio*, o series $4n+2$ (del ^{238}U al ^{206}Pb), y las *series del Actinio*, o series $4n+3$ (del ^{235}U al ^{207}Pb). Ya no existen las series hipotéticas $4n+1$ (posiblemente del ^{237}Np al ^{209}Pb) porque presentan periodos radioactivos relativamente breves. Varios nucleidos muestran desintegración ramificada (tanto α como β^-); en la Fig.12.2 aparecen los principales tipos de desintegración, ilustrando así las tres series. En la Tabla 12.15 se presenta la información física acerca de la desintegración y la abundancia de los miembros de las series.

En las rocas antiguas que no han sufrido alteración geoquímica alguna, los minerales que contienen uranio y torio contienen todos los nucleidos progenitores e hijos en equilibrio. Esto significa que, dependiendo de la relación entre los periodos radioactivos, todos los miembros de las series de desintegración estarán directa o indirectamente en equilibrio secular con el nucleido progenitor, ^{238}U , ^{235}U , o ^{232}Th . En el nucleido más abundante, el ^{238}U por ejemplo, cada ^{238}U viene acompañado de una desintegración sucesiva por cada descendiente. Esto implica que en cada desintegración del ^{238}U , ahora y en el pasado, tienen lugar 7 desintegraciones α adicionales. De este modo, el número total de desintegraciones del ^{238}U es igual a la emisión de 8α que son partículas de átomos de He. Como consecuencia, si se conoce la cantidad de helio gas que hay en un "sistema cerrado", se podrá determinar la edad, es decir, el periodo de tiempo desde que la matriz rocosa se convirtió en un sistema "cerrado". El cálculo es una variante del caso de "acumulación de hijos", tratado en el Apt.6.7. La cantidad de helio en

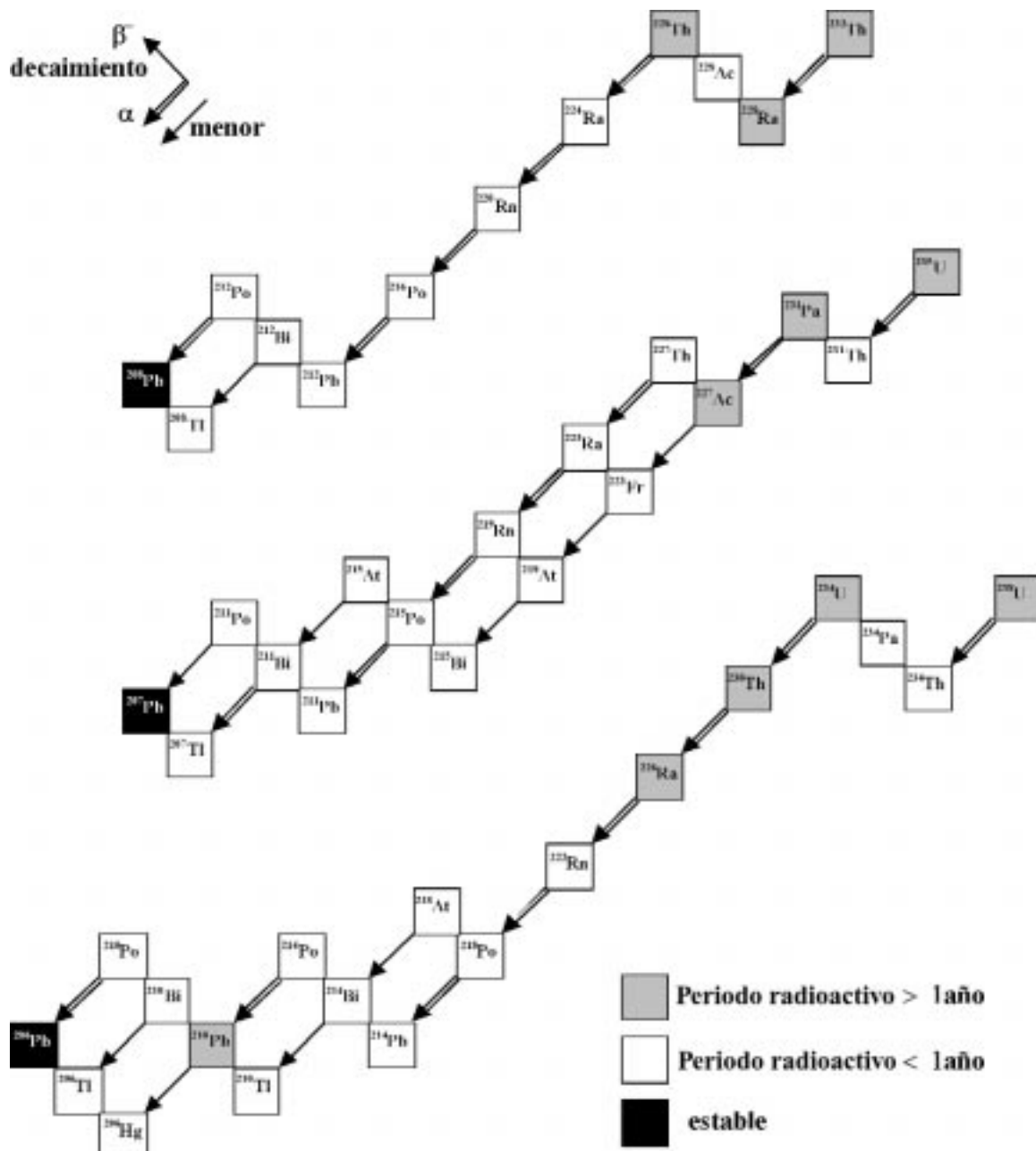


Fig.12.2 Series de desintegración del torio, el actinio y el uranio de acuerdo con el Cuadro de los Nucleidos (véase las Figs.2.2 y 6.3). Los isótopos finales del plomo que son estables están dentro de una caja negra, los nucleidos con periodo radioactivo largo ($T_{1/2} > \text{un año}$) están en una caja gris. Los tipos de desintegración preferente dentro de la desintegración ramificada y la cadena de desintegración resultante se indican con una doble flecha.

L(CN) por kg de roca que se produce en un lapso de tiempo T en una roca con una actividad específica del ^{238}U actual de ^{238}A kg $^{-1}$ de roca es:

$$V = 8 \times {}^{238}\text{A}(\text{e}^{\lambda T} - 1) (22,4/6 \cdot 10^{23})$$

Por tanto la edad T de esta roca es

$$T = (1/\lambda) \ln \{ [6 \cdot 10^{23} V / 22,4] / [8 \times^{238} A] + 1 \} \quad (12.43)$$

Este método es conocido como el *método de datación U-He*. Lo mismo sucede con las otras series de

desintegración, para el ^{232}Th con $(232-208)/4 = 6$ átomos de He por desintegración y para el ^{235}U $(235-207)/4 = 7$ átomos de He por desintegración.

12.14 SERIE DEL URANIO

Esta serie es la que se encuentra en la parte inferior de las series de la Fig.12.2. En las Tablas 12.14–12.16 se muestran todos los parámetros físicos de la desintegración radioactiva.

12.14.1 $^{238}\text{U}/^{234}\text{U}$

En el estado de equilibrio secular (esto es, $^{238}\lambda^{238}\text{N} = ^{234}\lambda^{234}\text{N}$) el cociente de abundancia del $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ es inversamente proporcional a sus constantes de desintegración o a sus periodos radioactivos $= 5,48 \cdot 10^{-5}$, mientras que el cociente de actividades es $^{234}\text{A}/^{238}\text{A} = 1$.

La solubilidad del uranio en el agua depende del estado de oxidación. El estado oxidado $\text{U}(+VI)$ (UO_2^{2+}) es más soluble que el estado reducido $\text{U}(+IV)$ (UO_2). Como el ^{234}U y el ^{238}U poseen la misma solubilidad en el agua, el cociente de la actividad en el uranio disuelto sería $=1$. Por lo general esto no ocurre así ya que el ^{234}U se lixivia principalmente de la roca. Como consecuencia de la pérdida de energía que va a parar al núcleo descendiente ^{234}Th durante la desintegración del ^{238}U (Apt.5.3), se rompe la unión entre el ^{234}Th (y sus sucesivos hijos ^{234}Pa y ^{234}U) y la matriz cristalizada; por este motivo, el átomo ^{234}U posee más libertad para entrar en la solución que la que pueden tener los átomos residuales del ^{238}U . La relación real $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ del agua depende de varias condiciones (geo)químicas dentro del acuífero. Se han observado valores de 2 a 3, y hasta 10. El *desequilibrio del $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$* describe la ausencia de equilibrio entre las actividades. Para investigar las condiciones hidrogeológicas y geoquímicas y el transporte de masas de agua subterránea se puede recurrir a la tasa de crecimiento de esta relación en un sistema cerrado (Pearson et al., 1991).

En el agua marina la relación $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ también es mayor que uno. Esto es debido a la afluencia de agua dulce continental. Normalmente se detectan valores alrededor de 1,4.

12.14.2 DATACIÓN CON EL ^{230}Th – ^{234}U

Un ejemplo de equilibrio transitorio es la relación entre las actividades del ^{234}U y su hijo ^{230}Th (Apt.6.6.2). Como el Th es muy insoluble en agua, las aguas naturales contiene isótopos del uranio, pero no del Th. Éste sería el principio fundamental de un método de datación de los corales (Bard et al., 1998) y de sedimentos continentales tales como la turba (Vogel y Kronfeld, 1980; Van der Wijk, 1988), que se denomina *datación de disequilibrio del U–Th*. Los organismos o sedimentos adquieren el ^{234}U en ausencia de su hijo radioactivo, el ^{230}Th . Éste último crece dentro de la muestra a medida que va aumentando su edad. Las ecuaciones que se aplican se han discutido ya en el Apt.6.6. En especial, la datación de los corales ha tenido gran éxito, ya que, bajo condiciones marinas, las condiciones iniciales (sin isótopos de Th, actividad del ^{234}U constante) son relativamente sencillas.

12.14.3 ^{226}Ra Y ^{222}Rn

Por medio del retroceso del ^{230}Th durante la desintegración con emisión de partículas α , el ^{226}Ra se puede lixiviar fácilmente de la matriz rocosa. El radón se encuentra en solución en forma de catión alcalinotérreo divalente y químicamente se comporta como el Ca^{2+} y Ba^{2+} . En el agua subterránea se distinguen actividades específicas de hasta 5 Bq/L.

El hijo del ^{226}Ra es el ^{222}Rn , que es un isótopo radioactivo del radón con un periodo de 3,8 días. El ^{222}Rn , al ser un gas, no resulta absorbido por ningún sólido. Además es muy soluble en agua, a diferencia del ^{226}Ra . Como consecuencia, el ^{222}Rn posee mayor

Tabla 12.14 Isótopos naturales del uranio

	$^{235}_{92}\text{U}$	$^{235}_{92}\text{U}$	$^{238}_{92}\text{U}$
Estabilidad	radioactivo	radioactivo	radioactivo
Abundancia natural	0,7200 %	0,7200 %	99,2743 %
Periodo radioactivo ($T_{1/2}$)	$2,47 \cdot 10^8$ años	$7,038 \cdot 10^8$ años	$4,468 \cdot 10^9$ años
Constante de desintegración (λ)	$8,892 \cdot 10^{-14} \text{ s}^{-1}$	$3,1208 \cdot 10^{-17} \text{ s}^{-1}$	$4,9156 \cdot 10^{-18} \text{ s}^{-1}$
Modo de desintegración / hijo	$\alpha / ^{231}\text{Th}$ (serie de desintegración $\rightarrow ^{207}\text{Pb}$)	$\alpha / ^{231}\text{Th}$ (serie de desintegración $\rightarrow ^{207}\text{Pb}$)	$\alpha / ^{231}\text{Th}$ (serie de desintegración $\rightarrow ^{207}\text{Pb}$)

probabilidad de acumularse en el agua subterránea. La actividad específica podría perfectamente superar en varios ordenes de magnitud a la de su progenitor, el ^{226}Ra . Como el ^{222}Rn posee un periodo radioactivo muy corto, sólo servirá para datar aguas jóvenes. Como el radón se puede extraer de las aguas de manera simple, se puede utilizar el ^{222}Rn en el agua de recarga artificial para determinar los tiempos de residencia.

12.14.4 ^{210}Pb

Para ser más exhaustivos, se menciona la existencia de un miembro de las series del uranio que presenta un periodo radioactivo relativamente largo: el isótopo radioactivo del plomo, ^{210}Pb . Desde el punto de vista de aplicabilidad hidrológica este nucleón posee poca relevancia. Sin embargo, se utiliza extensamente para medir la tasa de acumulación del hielo o de los sedimentos. El ^{222}Rn , al ser un gas inerte escapa del terreno y posteriormente se desintegra en la atmósfera, generando hijos con periodos radioactivos breves, hasta llegar al ^{210}Pb (Fig.12.2). Después de un tiempo efímero de residencia en el aire se deposita por medio de la precipitación húmeda o seca junto con la nieve (para formar hielo) o como sedimento acuático. La tasa de deposición se encuentra en el rango de 6 a 10 $\text{mBq cm}^{-1} \text{a}^{-1}$ (Van der Wijk y Mook, 1987). Tanto en el hielo como en los sedimentos acuáticos éste se desintegra con un periodo de 22,26 años, y se puede aplicar para determinar edades de hasta 100 años.

12.14.5 ASPECTOS EXPERIMENTALES Y TÉCNICOS

Originalmente las actividades α se medían mediante espectrometría α (Van der Wijk, 1987). Para construir una fuente de uranio metálico puro electrodepositada en un detector α , se necesitan unos pocos microgramos de uranio. En la actualidad se utiliza la técnica moderna de espectrometría de masas conocida como espectrometría de masas de ionización térmica (Thermal Ionisation Mass Spectrometry, TIMS) que necesita menor cantidad de muestra y posee un límite de detección inferior; además, los resultados son más precisos y se obtienen más rápidamente. Sin embargo, la inversión económica es 10 veces mayor.

La actividad α de los isótopos del radón se miden por medio del contador de gas proporcional.

La actividad del ^{210}Pb se determina indirectamente precisando el aumento de ^{210}Po en la fuente de Pb

puro mediante recuento α . De la misma manera se mide la actividad del ^{226}Ra a partir del aumento de ^{222}Rn en una muestra de radio puro.

12.16 LA SERIE DEL ACTINIO

En la Tabla 12.14 y Tabla 12.16 se presenta la información acerca de la desintegración y de la abundancia. En la Fig.12.2 se ilustra el esquema de desintegración.

Esta serie comienza con el progenitor ^{235}U y llega hasta el ^{207}Pb estable a través de 7 desintegraciones α y 4 β . Es el isótopo menos abundante del uranio. Se ha establecido internacionalmente la relación concentraciones como $^{238}\text{U}/^{235}\text{U} = 137,88$.

El elemento descendiente del ^{235}U , el protactinio (^{231}Pa), es tan insoluble en agua como el torio. Esto implica que en un ambiente acuoso el Pa se extrae del agua rápidamente. Entonces, el sedimento contiene Pa exento de ^{235}U ; por lo tanto, la desintegración del ^{231}Pa de la muestra es representativa de la edad del sedimento. En el próximo apartado se explica como el ^{230}Th posee la misma propiedad (Faure, 1986).

12.15 LA SERIE DEL TORIO

En la Fig.12.2 y en las Tablas 12.15-16 se proporcionan datos físicos acerca de la desintegración y de la abundancia.

En el Apt.12.14.2 se ha comentado la abundancia y la aplicación del miembro de periodo más largo de la serie del ^{238}U , el ^{230}Th , hijo del ^{234}U . También se ha hablado de la combinación del isótopo del Pa geoquímicamente análogo, ^{231}Pa , ambos insolubles en agua y por tanto incluido sin acompañante en un sedimento marino. Es experimentalmente valiosa la combinación de los dos isótopos, ya que las tasas de desintegración son diferentes. Se puede demostrar que esta información anula la necesidad de conocer ambas actividades específicas en el momento de la sedimentación. El cambio de la relación inicial de las actividades específicas a lo largo del tiempo representa la edad.

La pareja del nucleido predecesor (padre o progenitor) ^{232}Th y descendiente (hijo) ^{228}Ra participan en el estudio de la interacción entre el agua y la roca. La diferencia química entre el Th (menos soluble) y el Ra es importante. Las relaciones de actividades que supuestamente son $=1$ bajo condiciones de desintegración en equilibrio, podrían ser <1 si los minerales de la roca pierden ^{228}Ra después del retroceso del

Tabla 12.15 Isótopos naturales del torio

	$^{230}_{90}\text{Th}$	$^{232}_{90}\text{Th}$
Estabilidad	radioactivo	radioactivo
Abundancia natural		100 %
Periodo radioactivo ($T_{1/2}$)	$7,5 \cdot 10^5$ a	$1,010 \cdot 10^{10}$ a
Constante de desintegración (λ)	$2,93 \cdot 10^{-10} \text{ s}^{-1}$	$1,5678 \cdot 10^{-10} \text{ s}^{-1}$
Modo de desintegración / hijo	α / ^{226}Ra (serie de desintegración)	α / ^{226}Ra (serie de desintegración)

^{232}Th o si el sedimento va acumulando ^{228}Ra a partir de su predecesor, y > 1 cuando se adquiere ^{228}Ra proveniente de aguas colindantes.

Es muy poco probable que se encuentren aplicaciones directas del ^{232}Th en hidrología, debido a la solubilidad extremadamente baja del torio en agua.

Tabla 12.16 Datos nucleares acerca de la desintegración y la abundancia de los nucleidos miembros de las series de desintegración del uranio, el actino y el torio (datos de Lederer y Shirley, 1978). La desintegración de α y β viene seguida de emisiones γ . Donde la desintegración es ramificada, el modo menos abundante se expresa entre paréntesis; a = año, d = día, m = minuto, s = segundo

	Periodo	Desintegración	Abundancia
^{238}U	$4,468 \cdot 10^9$ a	α	99,2743%
^{235}U	$7,038 \cdot 10^8$ a	α	0,7200%
^{234}U	$2,47 \cdot 10^5$ a	α	0,0057%
^{234}Pa	1,175 m	β	
^{231}Pa	$3,28 \cdot 10^4$ a	α	
^{230}Th	24,10 d	β	
^{232}Th	$1,4010 \cdot 10^{10}$ a	α	100%
^{231}Th	25,52 h	β	
^{230}Th	$8,0 \cdot 10^4$ a	α	
^{229}Th	1,913 a	α	
^{228}Th	18,72 d	α	
^{228}Ac	6,13 h	β	
^{227}Ac	21,77 a	(α, β)	
^{226}Ra	5,76 a	β	
^{226}Ra	$1,60 \cdot 10^3$ a	α	
^{224}Ra	3,66 d	α	
^{223}Ra	11,44 d	α	
^{223}Fr	21,8 m	(α, β)	
^{222}Rn	3,82 d	α	
^{222}Rn	55,6 s	α	
^{218}Rn	3,96 s	α	
^{218}At	0,9 m	$\alpha, (\beta)$	
^{218}At	~ 2 s	α	
^{218}At	0,1 ms	α	

	Periodo	Desintegración	Abundancia
^{210}Po	3,05 m	$\alpha, (\beta)$	
^{210}Po	0,15 s	α	
^{210}Po	1,78 ms	$\alpha, (\beta)$	
^{214}Po	164 μs	α	
^{214}Po	0,30 μs	α	
^{211}Po	0,516 s	α	
^{210}Po	138,4 d	α	
^{210}Bi	7,4 m	β	
^{214}Bi	19,7 m	(α, β)	
^{214}Bi	60,6 m	(α, β)	
^{215}Bi	2,15 m	$\alpha, (\beta)$	
^{215}Bi	5,01 d	(α, β)	
^{214}Pb	26,8 m	β	
^{214}Pb	10,64 h	β	
^{211}Pb	36,1 m	β	
^{210}Pb	22,26 a	(α, β)	
^{208}Pb	estable	—	52,3%
^{207}Pb	estable	—	22,1%
^{206}Pb	estable	—	24,1%
^{210}Tl	1,30 m	β	
^{208}Tl	3,05 m	β	
^{207}Tl	4,8 m	β	
^{206}Tl	4,2 m	β no γ	
^{206}Hg	8,1 m	β	